千葉大園学報（Tech. Bull. Fac. Hort. Chiba Univ.）
第53号15-18（1999）

有機農業用資材「健草源・地」の除草活性と有効成分

駒形　修・本山直樹
（生態制御化学研究室）

Herbicidal Activity and The Active Ingredient of "Kensogen-Ti", A Formulation used for Organic Agriculture

Osamu Komagata and Naoki Motoyama
(*Laboratory of Pesticide Toxicology*)

Abstract

"Kensogen-Ti", a so-called Chinese medicine, or natural-plant extract-formulation (NPEF) used for weed control in organic agriculture exhibited a remarkable herbicidal activity against several annual weed species when applied to foliage. The activity was light-dependent. GC-MS analysis confirmed the presence of oxadiazon, a synthetic herbicide, and the concentration estimated was 6.0%.

緒　言

千葉大学園芸学部生態制御化学研究室では，この数年間，化学農薬に代わる植物保護の方法として有機農業生産者の間で広く普及しているいわゆる漢方農薬（他にも天然植物抽出液，土壌改良剤，植物活性化剤，漢方生薬，天然植物保護液等の様々な名がつけられている）について，農業に有用な天然物質の探索という点から研究を行ってきた．これらの資材には，病害虫防除や雑草防除，肥料等の様々な効力があると添付資料や取扱説明書などに記載されている．

これまで，当研究室では特に，それら漢方農薬のもつ害虫防除活性に焦点を当てて研究を行ってきた．その結果，供試した資材の中には室内実験では効力の確認できないものも多かったが，いくつかの資材については市販されている化学合成殺虫剤と同程度の殺虫力を示すものが含まれていた．しかし，こうした明らかな効力を示した資材を分析してみたところ，それらには全て合成化学殺虫剤が混入されていた．[1，2，3，4]．

殺虫剤の混入が明らかになった資材の中で「健草源・天」には，同様の資材として他に病害防除に用いる「健草源・空」，雑草防除に用いる「健草源・地」という資材が発売されている．当研究室はすでに「健草源・天」からは合成化学殺虫剤サイパーメスリンを検出し［2，4］，「健草源・空」には合成化学殺菌剤トリアジメホンの混入が明らかにされているが［5］，「健草源・地」に関しては，その効力の検証や有効成分についての研究は行われていない．

本報は，有機農業生産者が除草目的に使用している有機農業用資材「健草源・地」について，数種植物に対する除草効果の有無と，除草活性に関わる有効成分を明らかにすることを目的に行なった．

材料と方法

試薬類

供試した「健草源・地」は有機農業生産者から入手した未開封の資材を用いた．ラベルには有限会社河村商店と記載されていた．分析標準品として用いたオキサジアゾン（5-tert-butyl-3-(2,4-dichloro-5-isopropoxyphenyl)-1, 3, 4-oxadiazol-2 (3H)-one）原体（99.0%以上）は，和光純薬株式会社から購入した．オキサジアゾン製剤であるロンスター乳剤（有効成分12%）は日産化学株式会社製の市販品を購入し，その他の試薬類は和光純薬株式会社より購入した特級品を用いた．

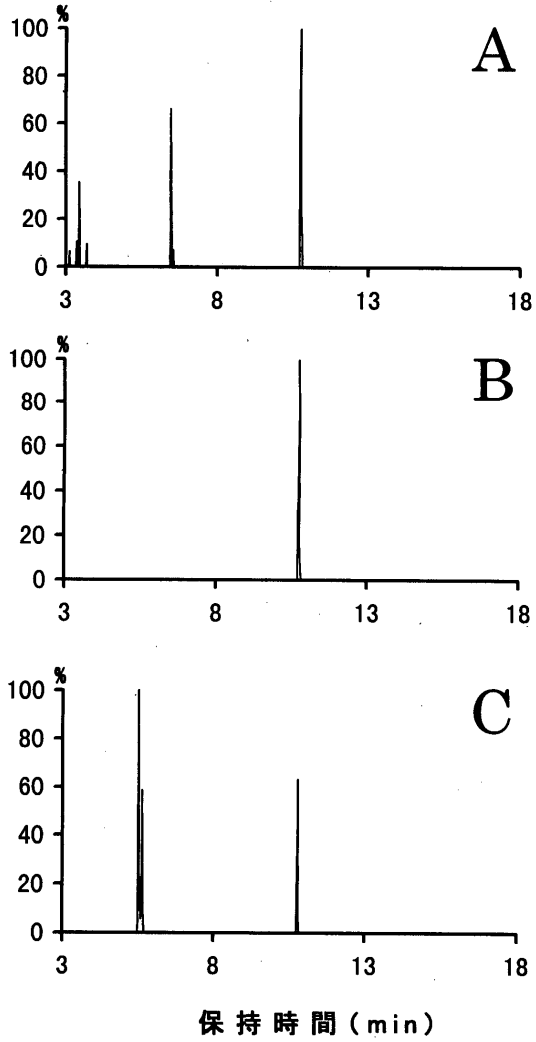
生物検定

メヒシバ（*Digitaria adscendens* Henr.），サナエタデ（*Polygonum lapathifolium* L.），イチビ（*Abutilon theo-*

phrasti Medre.), イヌビエ (*Echinocholoa crusgalli* P. Beauv.) はヘキスト・シェーリング・アグレボ株式会社より入手した. 25°Cに保たれた実験室内において, これらの種子を直径7cm, 深さ4cmのポリエチレンカップに1カップあたり5株, 2～3葉期になるまで栽培し実験に供試した. 栽培土壌には株式会社サカタノタネのスーパーミックスAを用いた. これらの植物に対し「健草源・地」を蒸留水で400倍に希釈しハンドスプレーを用いて, 幼植物体を含むポリエチレンカップ全体に茎葉から水滴が十分に滴り落ちる程度に施用後, 蛍光燈(20W×5本)を光源として16時間明, 8時間暗(16L/8D)の条件下で除草活性の有無を調べた. また, 24時間暗条件下での試験も行った. これらには2～3葉期の植物を供試した. いずれの実験も蒸留水のみを同様に処理して対照区とした. 実験はそれぞれ, 4反復行った.

ガスクロマトグラフ質量 (GC-MS) 分析

健草源・地をガスクロマトグラフ質量分析計 (島津GCMS-QP2000GF) を用いて分析した. 分析条件は次の通りである. 注入温度：80°C (1 min) →280°C (Hold) (30°C/min昇温), カラム：島津CBJ1-S30-025, カラム温度：50°C (1 min) →250°C (Hold) (25°C/min昇温), イオン方式：EI, イオン源温度：250°C. マススペクトルは, 2,000倍 (v/v) アセトン希釈液においてクロマトグラム及びマススペクトルを得て, それを解析して構造を推定した. 比較のためにオキサジアゾン原体のアセトン希釈液(10ng/μl), 及びロンスター乳剤の5000倍(v/v) アセトン希釈液についても同様の条件で分析を行った. オキサジアゾン含有濃度は選択イオン法 (SIM) で定量した.



第1図　GC-MS分析におけるトータルイオンクロマトグラム
(A) 健草源・地, (B)オキサジアゾン標準品, (C)ロンスター乳剤

結果及び考察

「健草源・地」の400倍希釈液を4種類の植物に16L/8Dの条件下で施用した結果, 24時間後には, 植物体に著しい白化が見られ最終的に全植物が枯死し, 即効性の殺草活性があることが確認された.

健草源・地の有効成分を検索するためにGC-MS分析を行った. トータルイオンクロマトグラムを第1図Aに示す.

健草源・地は複数のピークを示した. 各ピークのマススペクトルを解析した結果, 大部分のピークは炭化水素化合物と予想されたが検証はできなかった (データは省略). しかし, 保持時間10.7minのピークを示した化合物のマススペクトルは (第1表), 質量数258：260：262及び302：304：306のイオン強度比が約9：6：1, 質量数344：346のイオン強度の比が約9：6だった. このことから, 質量数344のフラグメントが分子イオンピークと仮定すると, 塩素原子2個を含む分子量344程度のハロゲン化合物と推察された. 質量分析計付属のマススペクトルのライブラリで照合を行なったところ, スペクトルのパターンと分子量から判断して合成化学除草剤として知られているオキサジアゾン (分子量345.2) のスペクトルである可能性が高いと思われたが, ライブラリのスペクトルと完全には一致しなかった.

そこでオキサジアゾン標準品と, 登録薬剤として販売されていたロンスター乳剤を比較対照のために同様に分析した. オキサジアゾン標準品のクロマトグラムを第1図Bに, ロンスター乳剤のクロマトグラムを第1図Cに示した. いずれからも「健草源・地」と同様の保持時間約10.7minピークが得られた (第1図). また主要なフラ

第1表　健草源・地に含まれる保持時間10.7minのピークの主要なフラグメントイオン質量数とイオン強度及び推定される示成式

Mass	Int(%)	示成式
76	7.5	
110	8.0	$C_6H_6O_2$
112	17.2	$C_6H_8O_2$
114	7.0	$C_6H_{10}O_2$
140	7.3	$C_6H_8N_2O_2$
147	11.2	
148	7.5	
149	5.8	
175	100.0	
176	9.3	
177	67.2	$C_7H_5Cl_2O$
178	4.2	
179	11.3	
202	14.0	
203	8.1	$C_9H_8Cl_2O$
204	13.3	
205	6.1	
258	47.1	
259	8.2	
260	32.0	$C_{11}H_{12}Cl_2N_2O$
261	5.9	
262	7.7	
301	15.9	$C_{14}H_{19}Cl_2N_2O$
302	37.4	
303	9.9	$C_{14}H_{20}Cl_2N_2O$
304	23.6	
306	6.3	
344	23.1	$C_{15}H_{18}Cl_2N_2O_3$
346	16.0	

第2表　オキサジアゾン標準品の主要なフラグメントイオンの質量数とイオン強度

Mass	Int(%)
76	7.3
110	8.4
112	17.9
114	5.2
140	9.1
147	9.1
148	6.4
149	8.1
175	100.0
176	8.7
177	66.6
179	11.9
202	14.2
203	5.9
204	10.6
205	5.0
258	52.6
259	7.2
260	31.0
261	5.6
262	6.8
302	42.4
303	8.0
304	29.3
306	5.2
344	22.7
346	13.8

グメントイオンも一致した（第1表，第2表，第3表）ことから，健草源・地には有効成分としてオキサジアゾンが含まれているものと判断された．オキサジアゾン含有濃度は定量の結果，6.0%と推定された．

除草剤オキサジアゾンは，その活性の発現に光が必要であることが知られている．そこで，24時間暗条件下で4種の植物について，16L/8Dの条件下の実験と同様に生物検定を行った結果，16L/8D下で行われた実験結果と異なり，コントロールと比較して，ほとんど変化は見られず，「健草源・地」に含まれる除草活性成分は光要求型であることを示しGC-MSの分析結果を裏付けた．

本研究の結果，「健草源・地」に4種の植物について即効的な除草活性が確認され，その一つが，除草剤オキサジアゾンが混入されていることが明らかになった．その他にも除草活性を示す成分が含まれているかどうかは不明である．

オキサジアゾンは，既に登録が失効しているため日本国内では使用することができない除草剤であるにもかかわらず，有機農業用資材にそのような化合物の混入が確認されたことは性上また倫理上問題である．緒言にも述べたように「健草源」には，害虫防除活性のある「天」，病害防除活性のある「空」，そして今回取り上げた除草活性のあった「地」の3種類があるが，「天」には合成殺虫剤サイパーメスリンが［2，4］，「空」には合成殺菌剤トリアジメホンが［5］，そして今回明らかになったように「地」には合成除草剤オキサジアゾンが含まれていたことになる．このような合成農薬が混入されている有機農業用資材は，健草源の他にも存在することが明らかにされており［1，2，3，4］，いわゆる無農薬栽培又は有機農業と称するものの少くとも一部は化学合成農業に依存している実体を暗示している．

第3表　ロンスター乳剤中、保持時間10.7minのピークの主要なフラグメントイオンの質量数とイオン強度

Mass	Int(%)
76	10.1
97	6.5
110	11.2
111	10.8
112	29.0
113	6.0
114	7.8
140	10.9
142	5.2
147	12.8
148	9.7
149	10.4
163	6.3
175	100.0
176	8.0
177	71.9
178	6.9
179	15.5
184	5.8
202	11.0
203	8.0
204	10.8
205	5.6
258	39.1
259	7.2
260	23.6
302	24.0
304	13.5
344	11.0
346	11.1

摘　要

雑草防除用漢方農薬，健草源・地について生物検定を行った結果，1年生の4種類の植物に対し，高い除草活性を示した．除草活性に関わる有効成分検索のためのGC-MS分析を実施した結果，標準品や市販品ともオキサジアゾンのピークは保持時間，スペクトルともに一致し健草源・地には合成除草剤オキサジアゾンの存在が示唆された．オキサジアゾンの含有濃度は約6.0%と推定された．暗条件下では除草活性を示さないことも，混入されているオキサジアゾンが主要除草活性成分であることを裏付けた．

引用文献

[1] 駒形　修，本山直樹 (1998)：有機農業用資材「ニームシギエ」の殺虫成分と有効成分，千葉大園学報，52：13-16

[2] 本山直樹，呉　鴻圭，駒形　修，Tariq MAHMOOD (1996)有機農業用資材として用いられるいわゆる天然・植物抽出液「夢草」に含まれる殺虫活性成分，日本農薬学会誌，21：73-79

[3] Mustafizur G.K.M.R. and N. MOTOYAMA (1998): A Synthetic Pyrethroid Found as the Active Ingredient of "Nurse Green", A So-called Natural-Plant Extract-Formulation Used for Organic Agriculture, *Tech. Bull. Hort. Chiba Univ.* 52: 7-12

[4] OH, H.-K. and N. MOTOYAMA (1996): Further Evidence for the Presence of a Synthetic Insecticide in So-called Natural-Plant Extract-Formulations, *J. Pesticide Sci.*, 21: 434-437

[5] 山口　勇(1996)：植物(漢方)農薬の是非，日本農薬学会誌，21：269